

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of :
Yuichi YAMAMOTO et al. :
Serial No. NEW : **Attn: APPLICATION BRANCH**
Filed May 7, 2004 : Attorney Docket No. 2004-0583A

SILICONE-MODIFIED ANTIMICROBIAL
POLYMER, ANTIMICROBIAL AGENT AND
ANTIMICROBIAL RESIN COMPOSITION

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

THE COMMISSIONER IS AUTHORIZED
TO CHARGE ANY DEFICIENCY IN THE
FEE FOR THIS PAPER TO DEPOSIT
ACCOUNT NO. 23-0975.

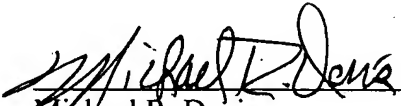
Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2003-137031, filed May 15, 2003, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Yuichi YAMAMOTO et al.

By: 
Michael R. Davis
Registration No. 25,134
Attorney for Applicants

MRD/pth
Washington, D.C. 20006-1021
Telephone (202) 721-8200
Facsimile (202) 721-8250
May 7, 2004



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

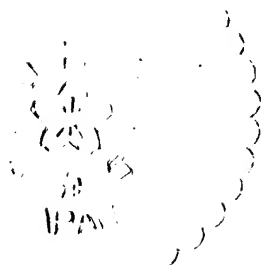
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 5 月 1 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 3 7 0 3 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 3 7 0 3 1]

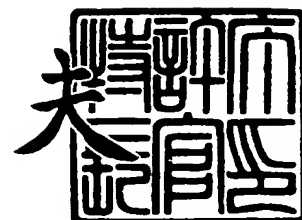
出 願 人 チ ッ ソ 株 式 会 社
Applicant(s):



2 0 0 4 年 3 月 1 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 780020

【提出日】 平成15年 5月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 5/14
C08G 69/48
C08G 77/04

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川 5 - 1 チッソ株式会社 横浜研究所内

【氏名】 山元 祐一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区勝どき三丁目 1 3 番 1 号 チッソ株式会社 内

【氏名】 平木 純

【特許出願人】

【識別番号】 000002071

【氏名又は名称】 チッソ株式会社

【代表者】 後藤 舜吉

【電話番号】 03-3534-9826

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012276

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

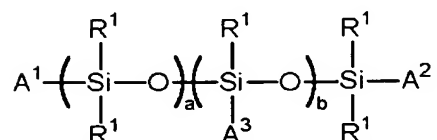
【発明の名称】 シリコーン変性された抗菌剤及び抗菌性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリオルガノシロキサン基が分子中に導入されたアミノ基含有抗菌性ポリマーからなる抗菌剤（以下、このポリマーをシリコーン変性された抗菌性ポリマー、この抗菌剤をシリコーン変性された抗菌剤とそれぞれ略称する）。

【請求項 2】 シリコーン変性された抗菌性ポリマーが、アミノ基含有抗菌性ポリマーと、下記一般式（1）で表されるアミノ基と反応しうる官能基を持つポリオルガノシロキサンとを、反応させて得られるポリマーである請求項 1 記載のシリコーン変性された抗菌剤。

【化 1】



(1)

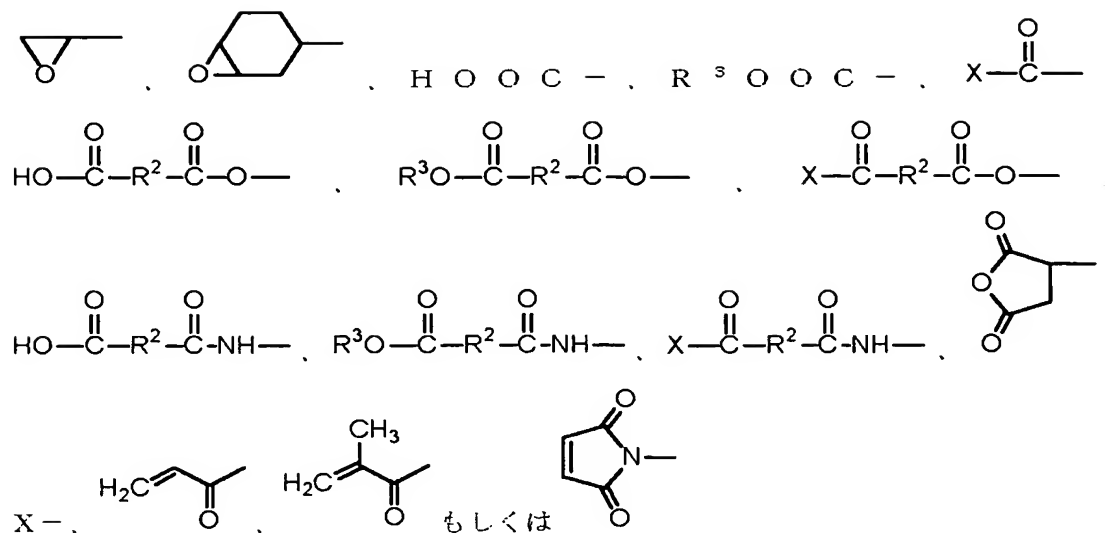
式（1）中、 R^1 は炭素数 1～20 のアルキルまたは炭素数 6～10 のアリールであり、 a は 0～1000、 b は 0～1000 の整数であり、 $a+b$ は 1～1000 の整数であり、 A^1 、 A^2 、 A^3 は下記一般式（2）で表される基または炭素数 1～20 のアルキルまたは炭素数 6～10 のアリールであり、 A^1 、 A^2 、 A^3 のうち少なくとも 1 つが一般式（2）で表される基であり、

【化 2】



式（2）中、 Y は、炭素数 1～1000 のアルキレンを表し、基中の相隣接しない任意のメチレンは $-O-$ で置換されてもよく、 Z は、

【化 3】

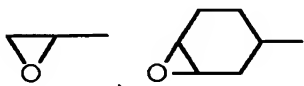


の何れかであり、ここで、 R^2 は炭素数 1～5 のアルキレン、炭素数 2～5 のアルケニレンまたは炭素数 6～10 のアリーレンであり、 R^3 は炭素数 1～20 のアルキルまたは炭素数 6～10 のアリアル若しくはトリメチルシリルであり、 X は塩素、臭素若しくはヨウ素原子である。

【請求項 3】 アミノ基含有抗菌性ポリマーが、 ϵ -ポリリジンである請求項 2 記載のシリコン変性された抗菌剤。

【請求項 4】 一般式 (2) において Z が、

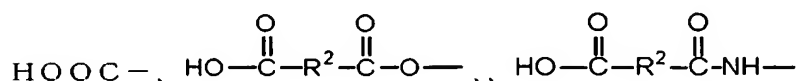
【化 4】



で表される基の何れかである請求項 2 又は 3 記載のシリコン変性された抗菌剤。

【請求項 5】 一般式 (2) 中の Z が、

【化 5】



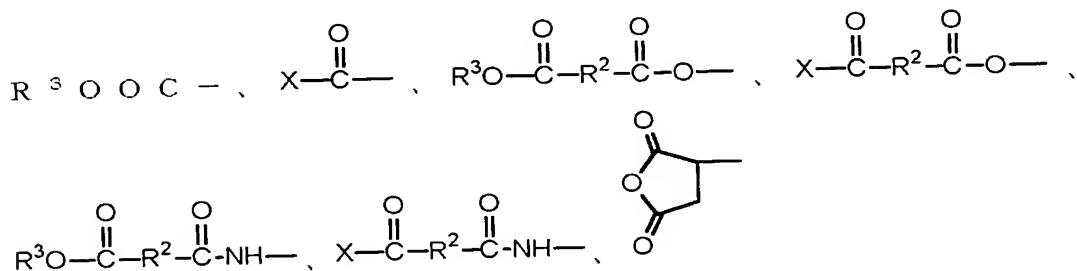
で表される基の何れかである請求項 2 又は 3 記載のシリコーン変性された抗菌剤

。

ここで、 R^2 は炭素数 1～5 のアルキレン、炭素数 2～5 のアルケニレンまたは炭素数 6～10 のアリーレンである。

【請求項 6】 一般式 (2) において Z が、

【化 6】



で表される基の何れかである請求項 2 又は 3 記載のシリコーン変性された抗菌剤

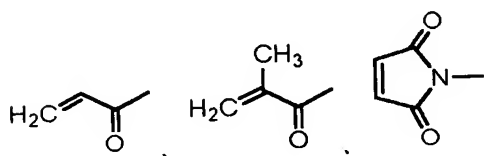
。

ここで、 R^2 は炭素数 1～5 のアルキレン、炭素数 2～5 のアルケニレンまたは炭素数 6～10 のアリーレンであり、 R^3 は炭素数 1～20 のアルキルまたは炭素数 6～10 のアリール若しくはトリメチルシリルであり、X は塩素、臭素若しくはヨウ素原子である。

【請求項 7】 一般式 (2) において Z が、塩素、臭素若しくはヨウ素原子である請求項 2 又は 3 記載のシリコーン変性された抗菌剤。

【請求項 8】 一般式 (2) において Z が、

【化 7】



で表される基の何れかである請求項 2 又は 3 記載のシリコーン変性された抗菌剤

。

【請求項 9】 アミノ基含有抗菌性ポリマーのアミノ基数の残存率が 10～99% である請求項 2 記載の抗菌剤。

【請求項 10】 請求項 1～9 に記載の抗菌剤と樹脂とから成る抗菌性樹脂

組成物。

【請求項 11】 樹脂が合成樹脂である請求項 10 記載の抗菌性樹脂組成物

。

【請求項 12】 合成樹脂がビニル系重合体である請求項 11 記載の抗菌性樹脂組成物。

【請求項 13】 合成樹脂がポリオレフィン系樹脂である請求項 11 記載の抗菌性樹脂組成物。

【請求項 14】 合成樹脂がシリコン系樹脂である請求項 11 記載の抗菌性樹脂組成物。

【請求項 15】 合成樹脂がアクリル樹脂である請求項 11 記載の抗菌性樹脂組成物。

【請求項 16】 合成樹脂がエポキシ樹脂である請求項 11 記載の抗菌性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、抗菌剤並びに抗菌剤と樹脂からなる組成物に関する。更に詳しくは、ポリオルガノシロキサン基が分子中に導入されたアミノ基含有抗菌性ポリマーからなる抗菌剤（以下、このポリマーをシリコーン変性された抗菌性ポリマー、この抗菌剤をシリコーン変性された抗菌剤とそれぞれ略称する）並びにシリコーン変性された抗菌剤と樹脂からなる組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

我々の生活空間には、様々な細菌やカビが存在している。これらの微生物は、しばしば食物を腐敗させたり、悪臭発生の原因となったりして我々に不快感を与える。また、人体に対して、食中毒を初めとする様々な疾病や白癬等の皮膚障害を引き起こす原因となったり、時としては抵抗力の弱い乳幼児や高齢者の生命を奪うことさえある。衛生的で快適な生活を送るために微生物増殖抑制は重要な課題であり、我々の身の回りの様々な医療用品、生活用品、衣料品等で抗菌機能の

付加が望まれている。

【0003】

医療用品、生活用品、医療品等の材料には、軽くて強く、そして目的に合わせて自由に成形できる合成樹脂が好んで使用されている。しかしながら、ほとんどの合成樹脂は、それ単独では抗菌機能を有さないものである。このため、合成樹脂成形品に抗菌機能を付与するために、種々の抗菌剤の添加が行われている。

【0004】

合成樹脂等に抗菌性を付与する方法として、合成樹脂に対し、銀、銅、亜鉛等の金属を含む化合物を添加する方法（特許文献1参照）、合成樹脂に対し、銀イオン、銅イオンでイオン交換したゼオライト系の固体粒子を添加する方法が開示されている（特許文献2参照）。

【0005】

しかしながら、該合成樹脂成形品は、使用する用途によっては人体、特に皮膚の弱い乳幼児やアレルギー体質の人々に対して皮膚障害を起こす原因となる。

これに対し、人体への安全性の高い天然物由来の抗菌性化合物を合成樹脂に添加する方法がある。これらの天然物由来の抗菌性化合物としては、カラシやワサビから抽出されるイソチオシアン酸アリル、鮭、鱒等の成熟精巢から抽出されるプロタミン、甲殻類から抽出されるキチンを脱アセチル化して得られるキトサンおよびストレプトマイセス属に属する微生物から得られるε-ポリリジン等を挙げることができる。

【0006】

しかし、これら天然物由来の抗菌性化合物は、安全性は高いものの、イソチオシアン酸アリルは熱により揮発しやすく、合成樹脂成形品の製造時に揮発してしまうため、抗菌性合成樹脂成形品に十分な抗菌性能を付与するには多量に用いなければならない。また、プロタミンは蛋白質であるため熱に弱く、合成樹脂の加工温度に耐えらることができない。また、キトサンは、溶剤に対する溶解性が乏しいため、そのままでは合成樹脂等に使用することは困難である。

【0007】

これまで、天然物由来の抗菌性化合物の改質方法として、例えば、キトサンに

ミリストイル基を導入してその乳化特性を改善した例（技術文献1参照）や、プロタミンや ϵ -ポリリジンをデキスロランによる変性を行い、乳化活性の改善を行った例（技術文献2参照）がある。しかし、これらは、天然物由来の抗菌性化合物の乳化性を付与または向上させることが目的であり、有機溶剤等の溶解性を改善したものではなく、樹脂との相溶性を改善したものではない。また、当然のことながら、これら化合物は、シリコーン鎖は持ち合わせていないため、シリコーンの特性は持ち合わせていない。

【0008】

また、 ϵ -ポリリジンは、リジン同士が、その ϵ 位のアミノ基と、隣り合うリジンのヒドロキシカルボニル基と酸アミド結合によって結合した高分子化合物である。 ϵ -ポリリジンは、必須アミノ酸であるリジンのポリマーであることから安全性が高く、また、カチオン含有量が高いので、抗菌性などの特異な物性を有する。また、ポリマーであるため、揮発性はきわめて低く、水溶性であるため、水や一部のアルコール系溶剤に対する溶解性も高い。

【0009】

この様に、天然物由来の抗菌性化合物は水溶性であることが多いため、その使用は殆どが水系で行われており、有機溶剤系での応用は殆どなされていない。また、シリコーンは有機溶剤に対しては溶解性が比較的良好であるが、水には殆ど溶解しない。一方、樹脂は水よりも有機溶剤に対して溶解するものが多い。従って、天然物由来の抗菌剤と樹脂を均一に混合する手段が非常に制約されているのが現状である。

【0010】

【特許文献1】

特開昭54-147220号公報

【特許文献2】

特開昭59-133235号公報

【非特許文献1】

香粧会誌 Vol. 26 No. 2 (2002)

【非特許文献2】

Foods Food Ingredients J. Jpn No.
185 (2000)

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは従来技術が有する上述の課題に鑑み鋭意研究を重ねた。その結果、特定の天然物由来の抗菌性ポリマーにシロキサン基を導入することにより得られるポリマーが、抗菌活性があり、有機溶剤に対する溶解性が高く、そのため樹脂との相溶性が優れ、且つ安全性が高いことを見出し、本発明に到達した。

【0012】

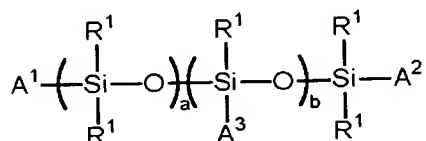
【課題を解決するための手段】

本発明は以下に示される構成よりなる。

- (1) シリコン変性された抗菌性ポリマーからなる抗菌剤。
- (2) シリコン変性された抗菌性ポリマーが、アミノ基含有抗菌性ポリマーと、下記一般式(1)で表されるアミノ基と反応しうる官能基を持つポリオルガノシロキサンとを、反応させて得られるポリマーである(1)項記載のシリコン変性された抗菌剤。

【0013】

【化8】



(1)

【0014】

式(1)中、 R^1 は炭素数1~20のアルキルまたは炭素数6~10のアリールであり、 a は0~1000、 b は0~1000の整数であり、 $a+b$ は1~1000の整数であり、 A^1 、 A^2 、 A^3 は下記一般式(2)で表される基または炭素数1~20のアルキルまたは炭素数6~10のアリールであり、 A^1 、 A^2 、 A^3 のうち少なくとも1つが一般式(2)で表される基であり、

【0015】

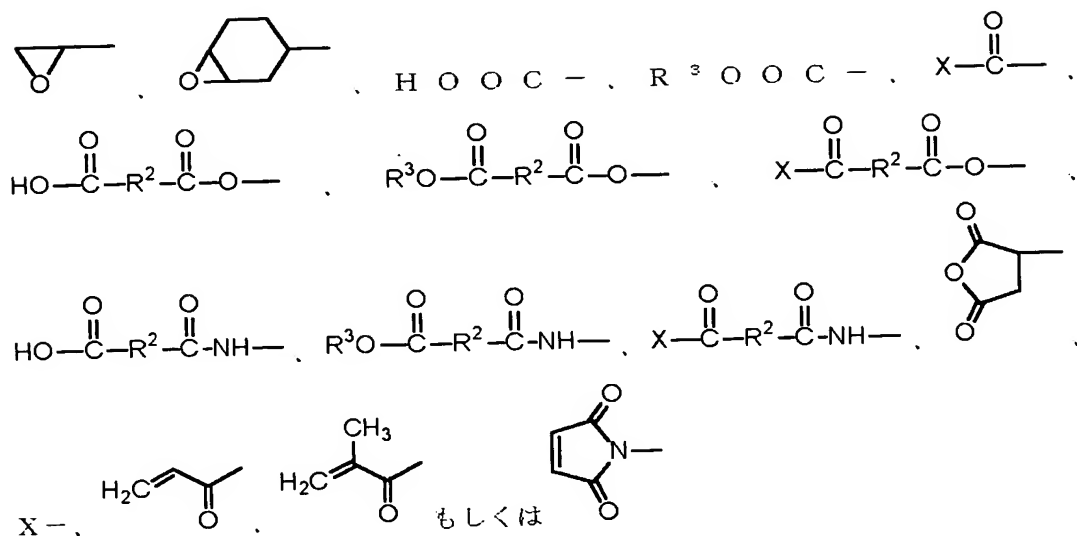
【化9】

—Y—Z (2)

式(2)中、Yは、炭素数1～1000のアルキレンを表し、基中の相隣接しない任意のメチレンは—O—で置換されてもよく、Zは、

【0016】

【化10】



【0017】

の何れかであり、ここで、R²は炭素数1～5のアルキレン、炭素数2～5のアルケニレンまたは炭素数6～10のアリーレンであり、R³は炭素数1～20のアルキルまたは炭素数6～10のアリール若しくはトリメチルシリルであり、Xは塩素、臭素若しくはヨウ素原子である。

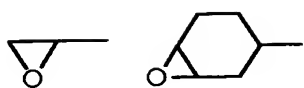
【0018】

(3) アミノ基含有抗菌性ポリマーが、ε-ポリリジンである(2)項記載のシリコーン変性された抗菌剤。

(4) 一般式(2)においてZが、

【0019】

【化11】



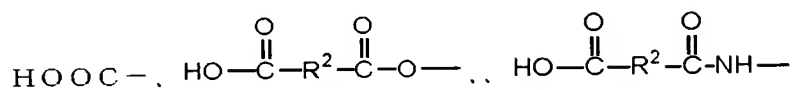
【0020】

で表される基の何れかである(2)又は(3)項記載のシリコーン変性された抗菌剤。

(5) 一般式(2)中のZが、

【0021】

【化12】



【0022】

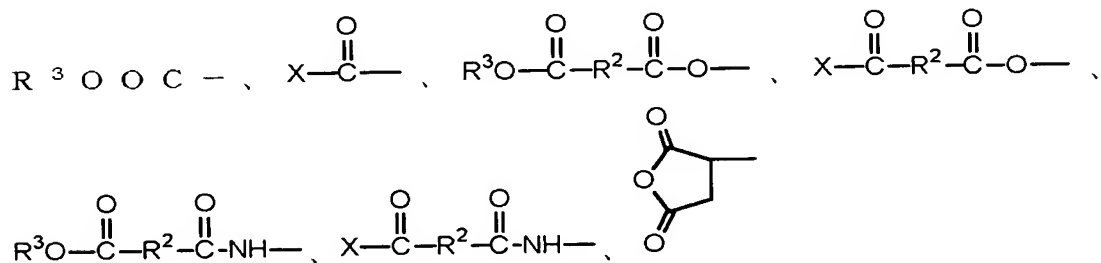
で表される基の何れかである(2)又は(3)項記載のシリコーン変性された抗菌剤。

ここで、 R^2 は炭素数1～5のアルキレン、炭素数2～5のアルケニレンまたは炭素数6～10のアリーレンである。

(6) 一般式(2)においてZが、

【0023】

【化13】



【0024】

で表される基の何れかである(2)又は(3)項記載のシリコーン変性された抗

菌剤。

ここで、 R^2 は炭素数1～5のアルキレン、炭素数2～5のアルケニレンまたは炭素数6～10のアリーレンであり、 R^3 は炭素数1～20のアルキルまたは炭素数6～10のアリール若しくはトリメチルシリルであり、Xは塩素、臭素若しくはヨウ素原子である。

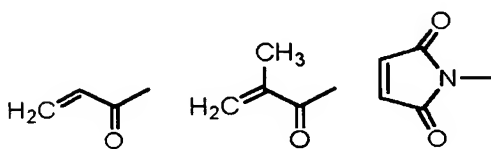
【0025】

(7) 一般式(2)においてZが、塩素、臭素若しくはヨウ素原子である(2)又は(3)項記載のシリコン変性された抗菌剤。

(8) 一般式(2)においてZが、

【0026】

【化14】



で表される基の何れかである(2)又は(3)項記載のシリコン変性された抗菌剤。

【0027】

(9) アミノ基含有抗菌性ポリマーのアミノ基数の残存率が10～99%である(2)項記載のシリコン変性された抗菌剤。

(10) (1)～(9)項に記載の抗菌剤と樹脂とから成る抗菌性樹脂組成物。

(11) 樹脂が合成樹脂である(10)項記載の抗菌性樹脂組成物。

(12) 合成樹脂がビニル系重合体である(11)項記載の抗菌性樹脂組成物。

【0028】

(13) 合成樹脂がポリオレフィン系樹脂である(11)項記載の抗菌性樹脂組成物。

(14) 合成樹脂がシリコン系樹脂である(11)項記載の抗菌性樹脂組成物。

- 。(15) 合成樹脂がアクリル樹脂である(11)項記載の抗菌性樹脂組成物。
(16) 合成樹脂がエポキシ樹脂である(11)項記載の抗菌性樹脂組成物。

【0029】

【発明の実施の形態】

本発明におけるアミノ基含有抗菌性ポリマーとは、ポリマー分子中にアミノ基を含有し、且つ抗菌活性を示す化合物のことであり、天然物由来の化合物でも合成的に製造されたものでも良い。具体的には、 α -ポリリジン、 ϵ -ポリリジン、キトサン、プロタミン、ラクトフェリン等が挙げられる。これらのうち好ましくは天然物由来の化合物である ϵ -ポリリジン、キトサン、プロタミンが挙げられ、より好ましくは、熱的に安定であり、溶剤に対しても比較的溶解しやすい ϵ -ポリリジンが最も好ましい。

【0030】

ϵ -ポリリジンは、具体的には、特許第1245361号公報に記載のストレプトマイセス・アルプラス・サブスピーシーズ・リジノポリメラスを、その組成が、グルコース5重量%、酵母エキス0.5重量%、硫酸アンモニウム1重量%、リン酸水素二カリウム0.08重量%、リン酸二水素カリウム0.136重量%、硫酸マグネシウム・7水和物0.05重量%、硫酸亜鉛・7水和物0.004重量%、および硫酸鉄・7水和物0.03重量%であり、pHが6.8に調整された培地にて培養し、得られた培養物から ϵ -ポリリジンを分離・採取することによって得られる。またはそれを酸、アルカリまたは酵素により適当な分子量に分解した ϵ -ポリリジンなども挙げられる。

【0031】

また、アミノ基と反応しうる官能基を持つポリオルガノシロキサンとしては、エポキシ基を持つポリオルガノシロキサン、カルボン酸またはカルボン酸誘導体を官能基に持つポリオルガノシロキサン、ハロゲン化アルキル基を持つポリオルガノシロキサンおよび不飽和基を持つポリオルガノシロキサンを挙げることができる。本発明において、アミノ基と反応しうる官能基を持つポリオルガノシロキサンとしては、エポキシ基を持つポリオルガノシロキサンが好ましい。

【0032】

前記一般式(1)において、 R^1 は炭素数1～20のアルキルであり、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ベンジル及びフェネチルなどを挙げることができ、炭素数6～10のアリールとしては、フェニル、トリル、キシリル及びエチルフェニルなどを挙げることができる。

【0033】

また、上記一般式(1)において、*a*は0～1000の整数であり、上記一般式(1)において、*b*は0～1000、*a*+*b*は1～1000の整数である。また、 A^1 、 A^2 、 A^3 は上記一般式(2)で表される基または炭素数1～20のアルキルであり、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ベンジル及びフェネチルなどを挙げることができ、炭素数6～10のアリールとしては、フェニル、トリル、キシリル及びエチルフェニルなどを挙げることができる。また、 A^1 、 A^2 、 A^3 のうち必ず1つ以上が一般式(2)で表される基である。

【0034】

上記一般式(2)において、*Y*は炭素数1～1000のアルキレン基を表し、この基中の相隣接しない任意のメチレン基は-O-で置換されてもよい。具体例として、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、ノナメチレン、デカメチレン、ウンデカメチレン、ドデカメチレン、テトラデカメチレン、2-メチルエチレン、2-メチルトリメチレン、2-メチルテトラメチレン、2-メチルペンタメチレン、2-メチルヘキサメチレン、2-メチルヘプタメチレン、2-メチルオクタメチレン、2-メチルノナメチレン、2-メチルデカメチレン、2-メチルウンデカメチレン、 $-CH_2CH_2CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2OCH_2-$ 、または $-CH_2CH_2CH_2O(CH_2$

$\text{CH}_2\text{O})_m-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_m-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_m-$ (m は1以上の整数である)などが挙げられる。

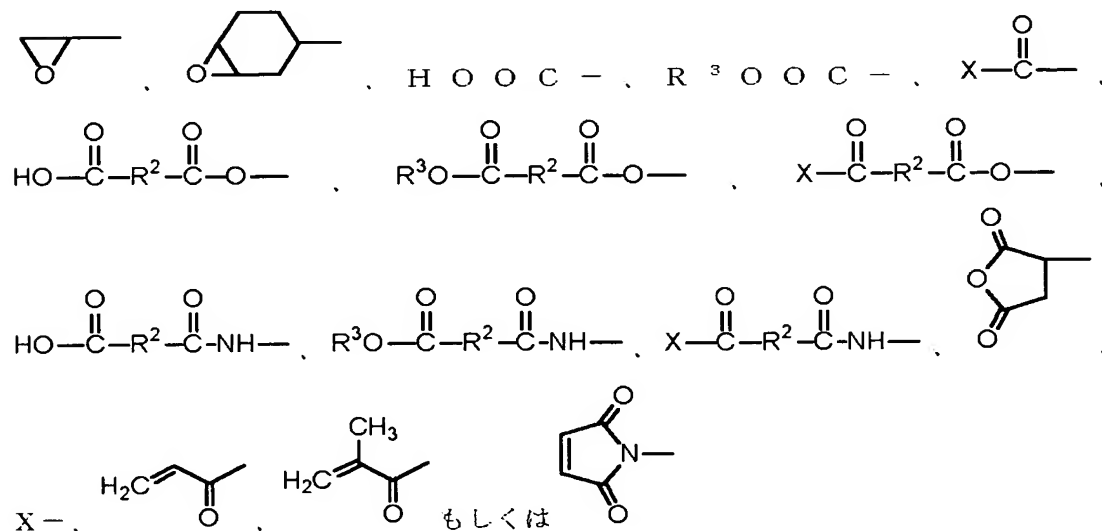
【0035】

本発明において、 Y は特に限定されるものではないが、前述の基のうちトリメチレン、デカメチレン、2-メチルエチレン、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-$ (m は1以上の整数である)であることが好ましい。

【0036】

上記一般式(2)において、 Z は

【化15】



で表される基である。

【0037】

ここで、 R^2 は炭素数1~5のアルキレン、炭素数2~5のアルケニレンまたは炭素数6~10のアリーレンであり、 R^3 は炭素数1~20のアルキルまたは炭素数6~10のアリール若しくはトリメチルシリルであり、 X は塩素、臭素、ヨ

ウ素原子である。

【0038】

より詳しくは、 R^2 において、炭素数1～5のアルキレンとしては、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2-CH(-CH_3)-$ 、 $-CH_2CH(-C_2H_5)-$ 、 $-CH(-CH_3)-CH(-CH_3)-$ などの直鎖状若しくは分岐状のアルキレンが挙げられ、炭素数2～5のアルケニレンとしては、 $-CH=CH-$ 、 $-CH_2-C(=CH_2)-$ 、 $-CH=C(-CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)=C(-CH_3)-$ などの直鎖状若しくは分岐状のアルケニレンが挙げられる。

また、炭素数6～10のアリーレンとしては、1,2-フェニレン、4-メチル-1,2-フェニレン、ジメチル-1,2-フェニレン、4-エチル-1,2-フェニレンなどが挙げられる。本発明において上記 R^2 は特に限定されるものではないが、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH_2-C(=CH_2)-$ 、 $-CH=C(-CH_3)-$ 、1,2-フェニレンであることが好ましい。

【0039】

R^3 は、炭素数1～20のアルキルまたは炭素数6～10のアリール若しくはトリメチルシリルであるが、炭素数1～20のアルキルとしては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ベンジル、及びフェネチルなどを挙げることができ、また、炭素数6～10のアリールとしては、フェニル、トルイル、キシリル、およびエチルフェニルなどを挙げることができる。

Xは塩素、臭素、ヨウ素から選ばれるハロゲン原子である。

【0040】

アミノ基と反応しうる官能基を持つポリオルガノシロキサンとしては、官能基を片末端に有する片末端変性ポリオルガノシロキサン、官能基を両末端に有する両末端変性ポリオルガノシロキサン、官能基を側鎖に有する側鎖変性ポリオルガノシロキサンを挙げることができる。本発明において、何れのポリオルガノシロキサンも使用することができるが、両末端変性ポリオルガノシロキサン及び官能基

を複数持つ側鎖変性ポリオルガノシロキサンの使用は、単一分子内に官能基が複数存在するため、反応により得られたシリコン変性された抗菌剤が、ゲル化する可能性がある。従って、片末端変性ポリオルガノシロキサンまたは、官能基を一つ持つ側鎖変性ポリオルガノシロキサンの使用が好ましい。

【0041】

本発明のアミノ基含有抗菌性ポリマーとアミノ基と反応しうる官能基をもつポリオルガノシロキサンとを反応させて得られるシリコン変性された抗菌剤は、アミノ基含有抗菌性ポリマーと上記一般式(1)で表されるアミノ基と反応しうる官能基を有するポリオルガノシロキサンとを溶剤中で反応させて得られるものである。本反応では、アミノ基含有抗菌性ポリマー中のアミノ基と等モルのアミノ基と反応しうる官能基を有するポリオルガノシロキサンを反応させることができるが、抗菌性を持たすためには、ある程度アミノ基を残す必要がある。従って、本反応後におけるアミノ基数の残存率として、好ましくは10～99%、より好ましくは50～99%にするのが良い。

【0042】

アミノ基含有抗菌性ポリマーとアミノ基と反応しうる官能基をもつポリオルガノシロキサンとを反応させて得られるシリコン変性された抗菌性ポリマー中のポリオルガノシロキサン含有量は、アミノ基含有抗菌性ポリマーに対するアミノ基と反応しうる官能基を有するポリオルガノシロキサンの仕込比及び該ポリオルガノシロキサンの分子量で制御することができる。ポリオルガノシロキサン含有量は1～99重量%であり、好ましくは10～90重量%である。ポリオルガノシロキサン含有量が1重量%未満であるとポリオルガノシロキサンを導入した効果、即ち溶剤に対する溶解性の改善、撥水性の改善等の効果が減少し、逆に99重量%を超えると抗菌性が低下するからである。

【0043】

反応に使用する溶剤は、アミノ基含有抗菌性ポリマーが溶解する溶剤であれば特に限定されないが、例えば、メタノール、水-メタノール混合溶剤、水-エタノール混合溶剤、水-ジメチルホルムアミド混合溶剤、メタノール-2-プロパノール混合溶剤、メタノール-エタノール混合溶剤等が挙げられる。反応溶剤の使

用量は、アミノ基含有抗菌性ポリマーの重量に対して1～100倍量、好ましくは1～10倍量である。反応温度は、特に高温で行う必要はなく、室温でも進行すると思われるが、温度が低いほど反応時間が長くなるため、好ましくは、30～70℃である。

【0044】

反応は、アミノ基含有抗菌性ポリマーを溶剤に溶解後、アミノ基と反応しうる官能基を持つポリオルガノシロキサンを滴下して行う。滴下時間は0.01～2時間が好ましい。反応時間は、官能基とアミノ基との反応であることから、短時間で反応が進行すると思われるが、好ましくは、1～24時間である。また、使用するアミノ基と反応しうる官能基を持つポリオルガノシロキサンによっては上記溶剤に溶解しない可能性がある為、十分に混合する速度で攪拌することが望ましい。反応終了後、溶剤を留去してシリコーン変性された抗菌剤を得ることができる。

【0045】

本発明のシリコーン変性された抗菌剤の使用量は、特に制限されるものではないが、大量に使用するとコスト高を招くことから、0.0001～50重量%用いることが好ましく、より好ましくは0.001～20重量%である。

【0046】

本発明の抗菌性樹脂組成物に用いられる樹脂としては、アクリル樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂及び酢酸ビニル樹脂等のビニル系重合体、ポリプロピレン、プロピレンと他の α -オレフィンとの二元若しくは三元系の結晶性共重合体、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン及びエチレン-プロピレン共重合体ゴム等のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン、アクリルニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体及びスチレン-ブタジエン共重合体熱可塑性エラストマー等のポリスチレン系樹脂、ポリオルガノシロキサン等のシリコン系樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、メラミン-アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、及びポリ尿素樹脂等の合成樹脂、並びに漆、ボイル油、油性ワニス及び油性エナメル等を挙げることができる。

これらのうちではアクリル樹脂などのビニル系重合体、ポリオレフィン系樹脂、シリコン系樹脂、エポキシ樹脂が好ましい。

【0047】

本発明の抗菌性樹脂組成物は、樹脂とシリコーン変性された抗菌剤をブレンドすることにより得ることができる。ブレンド方法には特に限定されないが、樹脂とシリコーン変性された抗菌剤とが均一に混合されていればよい。例えば、樹脂とシリコーン変性された抗菌剤を共通の溶剤に溶解させブレンドすることは有効な方法である。あるいは、熔融成形時にブレンドすることも可能である。

【0048】

このような樹脂とシリコーン系変性された抗菌剤の共通な溶剤の具体例として、トルエン、キシレン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサンのような炭化水素類、メタノール、エタノール、2-プロパノールなどのアルコール類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、*N*，*N*-ジメチルホルムアミド、*N*，*N*-ジメチルアセトアミドのようなアミド類を挙げることができ、1種または2種以上組み合わせて使用することができる。シリコーン変性された抗菌剤と樹脂をこのような溶剤に溶解させるには室温で溶解する場合もあるが、もし溶解しないならば、シリコーン変性された抗菌剤及び樹脂が変質しない程度に加熱して溶解させてもよい。

【0049】

また、シリコーン変性された抗菌剤の配合量についても特に限定はないが、抗菌性樹脂組成物中のシリコーン変性された抗菌剤の含有率が、0.0001～50重量%であることが好ましく、0.001～20重量%がより好ましい。

【0050】

本発明の抗菌性樹脂組成物は、成形品用のペレットの形状や溶剤に溶解したコーティング用樹脂組成物等の中間製品として提供することができる。これらの中間製品は成形品、繊維、フィルムあるいはシート等の形状を有する最終製品に加工され、実用に供される。

成形品として使用する場合、その製造方法は、抗菌性樹脂組成物に使用されている樹脂の種類によって、さまざまな製造方法を用いることができるが、大別し

て熱可塑性樹脂を成形するための一般的な方法である押出成形、カレンダー成形、射出成形および熱硬化製樹脂を成形するための一般的な方法である圧縮成形、トランスファー成形等を挙げることができる。

【0051】

また、この場合には、通常合成樹脂に広く使用されている各種添加剤が配合されていてもよい。

各種添加剤には、耐熱安定性、耐熱劣化防止性、耐熱性付加のための熱安定剤、耐候性付加のための耐候剤、耐光性付加のための耐光剤、機能性付加のための各種安定剤、中和剤、添加剤、界面活性剤、有機系若しくは無機系の顔料、成形品の機械強度の向上、機能性付与のための有機系若しくは無機系のフィラーを挙げることができる。また、必要によっては、シリコーン変性された抗菌剤の抗菌性を増すために抗菌助長物質を用いてもよい。

【0052】

コーティング用樹脂組成物として使用する場合は、本発明の抗菌性樹脂組成物が均一に溶解する溶剤に溶解させる。

溶剤に溶解させる場合、抗菌性樹脂組成物が均一に溶解するならば、何れの溶剤を用いても良い。その具体例として、トルエン、キシレン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサンのような炭化水素類、メタノール、エタノール、2-プロパノールなどのアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチルのような酢酸エステル類、セロソルブアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートのようなエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコールのようなケトン類、*N*，*N*-ジメチルホルムアミド、*N*，*N*-ジメチルアセトアミドのようなアミド類を挙げることができる。1種または2種以上組み合わせて使用することができる。

コーティング用樹脂組成物の濃度としては、均一な溶液であれば、特に限定しないが、コーティングのし易さから好ましくは1～80重量%、より好ましくは10～50重量%である。

【0053】

コーティング用樹脂組成物として使用する場合、必要に応じてさらに各種添加

剤を添加してもよい。添加剤としては、硬化剤、顔料、分散剤、消泡剤、増粘剤、沈降防止剤、たれ防止剤、レベリング剤、艶消し剤、擦り傷防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、抗菌助長物質等が挙げられる。

【0054】

コーティング用樹脂組成物を塗布するにあたっては、ロールコーター法、スピコンコーター法、ブレードコーター法、グラビアコーター法、ビートコーター法、カーテンフローコーター法及びスプレー塗布法のいずれを用いてもよく、基材の片面または両面に塗布することができる。塗布後、塗膜形成に際しては得られる塗膜の性能の点から、100℃以上の温度で1分～240分好ましくは5～120分間加熱乾燥することが好ましい。100℃未満では溶剤の除去が不十分になる可能性がある。

【0055】

また、抗菌性樹脂組成物の被塗物として、金属、無機材料、プラスチック、複合材料が挙げられる。金属としては、ステンレス、アルミニウム、ブリキ、トタン、軟鋼板、銅。真鍮、各種メッキ鋼板及びチタン等が挙げられる。化成処理、アルマイト処理などの表面処理を施した基材でも好適に使用できる。無機材料としては、ガラス、モルタル、スレート、コンクリート、及び瓦等が挙げられる。プラスチックとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン、アクリル、ポリカーボネート、ポリスチレン、PET、ナイロン、ポリエステル、ゴム及びエラストマーのようなプラスチック成形品及びこれらをフィルム状に加工した製品等が挙げられる。複合材料としては、FRP、FRTP、積層板及び金属と有機物を圧着したサンドイッチ材等が挙げられる。

【0056】

【実施例】

以下に実施例を挙げて詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

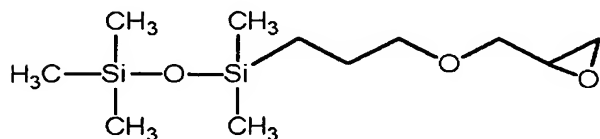
【0057】

1. シリコン変性された抗菌剤の合成

(合成例1)

磁器攪拌子、冷却管、温度計を取り付けた100ミリリットルの三ツ口フラスコに、 ϵ -ポリリジン（数平均分子量=4090、GPC-LALLSにより測定、以下同様）10.0 g、メタノールを30 g入れ、室温にて攪拌し、 ϵ -ポリリジンを溶解する。温度を50℃に昇温後、下記一般式（6）

【化16】



(6)

で表される（3-グリシドキシプロピル）-ペンタメチルジシロキサン2.1 g (8.05×10^{-3} mol) を5分間で滴下した。50℃の温度を保持した状態で3時間反応させた。3時間経過後、反応液を冷却し、エタノールを10.0 g加えた。次に、エバポレーターを用いて反応液中の揮発分を減圧溜去し、生成物として11.8 gの微黄色の固体であるシリコーン変性された抗菌性ポリマー（1）を得た。このポリマーのアミノ基数の残存率は91%、シリコーン/ ϵ -ポリリジン=17/83（重量比）であった。

【0058】

(合成例2)

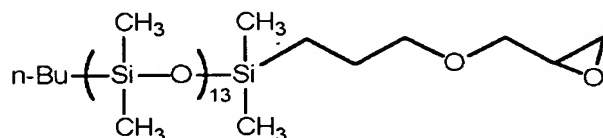
磁器攪拌子、冷却管、温度計を取り付けた100ミリリットルの三ツ口フラスコに、 ϵ -ポリリジン（数平均分子量=4090）5.0 g、メタノールを30.0 g入れ、室温にて攪拌し、 ϵ -ポリリジンを溶解する。温度を50℃に昇温後、（3-グリシドキシプロピル）-ペンタメチルジシロキサン5.0 g (3.38×10^{-3} mol) を10分間で滴下した。50℃の温度を保持した状態で3時間反応させた。3時間経過後、反応液を冷却し、エタノールを10.0 g加えた。次に、エバポレーターを用いて反応液中の揮発分を減圧溜去し、生成物として10.0 gの黄色の水飴状化合物であるシリコーン変性された抗菌性ポリマー（2）を得た。このポリマーのアミノ基数の残存率は50%、シリコーン/ ϵ -ポリリジン=50/50（重量比）であった。

【0059】

(合成例 3)

磁器攪拌子、冷却管、温度計を取り付けた 100 ミリリットルの三ツ口フラスコに、 ϵ -ポリリジン（数平均分子量＝4090）10.0 g、メタノールを 20.0 g 入れ、室温にて攪拌し、 ϵ -ポリリジンを溶解する。次いで 2-プロパノールを 20.0 g 加え、温度を 70℃ に昇温後、下記一般式（7）

【化 17】



(7)

で表される片末端エポキシ基をもつ数平均分子量 1000 のポリジメチルシロキサン 2.9 g を 5 分で滴下した。70℃ の温度を保持した状態で 3 時間反応させた。反応液を室温に冷却後、エバポレーターを用いて反応液中の揮発分を減圧溜去し、生成物として 12.6 g の微黄色の固体であるシリコーン変性された抗菌性ポリマー（3）を得た。このポリマーのアミノ基数の残存率は 97%、シリコーン/ ϵ -ポリリジン＝23/77（重量比）であった。

【0060】

(合成例 4)

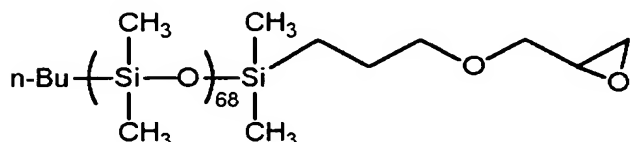
磁器攪拌子、冷却管、温度計を取り付けた 100 ミリリットルの三ツ口フラスコに、 ϵ -ポリリジン（数平均分子量＝4090）5.0 g、メタノールを 20.0 g 入れ、室温にて攪拌し、 ϵ -ポリリジンを溶解する。次いで 2-プロパノールを 20.0 g 加え、温度を 70℃ に昇温後、合成例 3 で用いたのと同様の片末端エポキシ基をもつ数平均分子量 1000 のポリジメチルシロキサン 5.0 g を 5 分間で滴下した。50℃ の温度を保持した状態で 3 時間反応させた。反応液を室温に冷却後、エバポレーターを用いて反応液中の揮発分を減圧溜去し、生成物として 9.9 g の微黄色の固体であるシリコーン変性された抗菌性ポリマー（4）を得た。このポリマーのアミノ基数の残存率は 91%、シリコーン/ ϵ -ポリリジン＝50/50（重量比）であった。

【0061】

(合成例 5)

磁器攪拌子、冷却管、温度計を取り付けた 100 ミリリットルの三ツ口フラスコに、 ϵ -ポリリジン（数平均分子量＝4090）5.00 g、メタノールを 20.0 g 入れ、室温にて攪拌し、 ϵ -ポリリジンを溶解する。次いで 2-プロパノールを 20.0 g 加え、温度を 50℃ に昇温後、下記一般式（8）

【化 18】



(8)

で表される片末端エポキシ基をもつ数平均分子量 5000 のポリジメチルシロキサン 6.12 g を 5 分で滴下した。70℃ の温度を保持した状態で 3 時間反応させた。反応液を室温に冷却後、エバポレーターを用いて反応液中の揮発分を減圧溜去し、生成物として 11.1 g の微黄色の固体であるシリコーン変性された抗菌性ポリマー（5）を得た。このポリマーのアミノ基数の残存率は 97%、シリコーン/ ϵ -ポリリジン＝55/45（重量比）であった。

【0062】

(合成例 6)

磁器攪拌子、冷却管、温度計を取り付けた 100 ミリリットルの三ツ口フラスコに、 ϵ -ポリリジン（数平均分子量＝4090）2.00 g、メタノールを 20.0 g 入れ、室温にて攪拌し、 ϵ -ポリリジンを溶解する。次いで 2-プロパノールを 20.0 g 加え、温度を 50℃ に昇温後、合成例 5 で用いたのと同様の片末端エポキシ基をもつ数平均分子量 5000 のポリジメチルシロキサン 9.14 g を 5 分間で滴下した。70℃ の温度を保持した状態で 3 時間反応させた。反応液を室温に冷却後、エバポレーターを用いて反応液中の揮発分を減圧溜去し、生成物として 11.0 g の微黄色の液体であるシリコーン変性された抗菌性ポリマー（6）を得た。このポリマーのアミノ基数の残存率は 91%、シリコーン/ ϵ -ポリリジン＝80/20（重量比）であった。

【0063】

2. シリコン変性された抗菌剤溶液の調製

実施例 1

合成例 1 で得た化合物をメタノールで希釈し 10 重量%溶液を調製した。次に、滅菌水を用いて、更に希釈し、試験区が 12.5 ppm、25 ppm、50 ppm、100 ppm、200 ppm、400 ppm、800 ppm、1600 ppm となるように調製した。

【0064】

実施例 2

合成例 2 で得た化合物をメタノールで希釈し 10 重量%溶液を調製した。次に、滅菌水を用いて、更に希釈し、試験区が 12.5 ppm、25 ppm、50 ppm、100 ppm、200 ppm、400 ppm、800 ppm、1600 ppm となるように調製した。

【0065】

実施例 3

合成例 3 で得た化合物をメタノールで希釈し 10 重量%溶液を調製した。次に、滅菌水を用いて、更に希釈し、試験区が 12.5 ppm、25 ppm、50 ppm、100 ppm、200 ppm、400 ppm、800 ppm、1600 ppm となるように調製した。

【0066】

実施例 4

合成例 4 で得た化合物をエタノールで希釈し 10 重量%溶液を調製した。次に、滅菌水を用いて、更に希釈し、試験区が 12.5 ppm、25 ppm、50 ppm、100 ppm、200 ppm、400 ppm、800 ppm、1600 ppm となるように調製した。

【0067】

実施例 5

合成例 5 で得た化合物をメタノールで希釈し 10 重量%溶液を調製した。次に、滅菌水を用いて、更に希釈し、試験区が 12.5 ppm、25 ppm、50 ppm、100 ppm、200 ppm、400 ppm、800 ppm、1600 ppm

mとなるように調製した。

【0068】

実施例 6

合成例 6 で得た化合物を 2-プロパノールで希釈し 10 重量%溶液を調製した。次に、滅菌水を用いて、更に希釈し、試験区が 12.5 ppm、25 ppm、50 ppm、100 ppm、200 ppm、400 ppm、800 ppm、1600 ppmとなるように調製した。

【0069】

参考例 1

ε-ポリリジンを滅菌水を用いて希釈し、試験区が 12.5 ppm、25 ppm、50 ppm、100 ppm、200 ppm、400 ppm、800 ppm、1600 ppmとなるように調製した。

【0070】

参考例 2

メタノールを滅菌水を用いて希釈し、試験区が 112.5 ppm、225 ppm、450 ppm、900 ppm、1800 ppm、3600 ppm、7200 ppm、14400 ppmとなるように調製した。

【0071】

参考例 3

エタノールを滅菌水を用いて希釈し、試験区が 112.5 ppm、225 ppm、450 ppm、900 ppm、1800 ppm、3600 ppm、7200 ppm、14400 ppmとなるように調製した。

【0072】

参考例 4

2-プロパノールを滅菌水を用いて希釈し、試験区が 112.5 ppm、225 ppm、450 ppm、900 ppm、1800 ppm、3600 ppm、7200 ppm、14400 ppmとなるように調製した。

【0073】

3. 大腸菌に対する抗菌効果

実施例 1～6 および参考例 1～4 の試験区について大腸菌 (*Escherichia coli* (IFO3972)) に対する抗菌効果の測定を行った。

3-1. 培地の調整

試験管に普通ブイヨン培地 (以下、「NB 培地」という。) 4.5 mL を分注してアルミキャップで軽くふたをしたのち、121℃、1.1 kPa、15 分間の条件にて加圧蒸気滅菌を行い、滅菌 NB 培地を得た。

【0074】

3-2. 抗菌試験

実施例 1～6 および参考例 1～4 の各試験区を「3-1. 培地の調整」にて作製した滅菌 NB 培地に対して 0.5 mL 添加し、よく攪拌して均一に分散した。次に各試験区の初発菌数が 10⁵ 個/mL レベルとなるように大腸菌懸濁液を 0.1 mL 接種したのち、36℃ の恒温器中で 48 時間振盪培養を行った。培養操作終了後、目視にて菌の増殖抑止効果を判定した。この場合、培地が白濁したかどうかで判定した。試験結果について表 1 及び表 2 に示す。なお、抗菌効果が認められたものは○、菌の増殖が認められたものは×と記載した。

【0075】

【表 1】

濃度 (ppm)	0	12.5	25	50	100	200	400	800	1600
実施例 1	×	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 2	×	×	×	×	×	○	○	○	○
実施例 3	×	×	×	×	○	○	○	○	○
実施例 4	×	×	×	×	×	×	○	○	○
実施例 5	×	×	×	×	×	×	○	○	○
実施例 6	×	×	×	×	×	×	○	○	○
参考例 1	×	×	×	○	○	○	○	○	○

【0076】

【表 2】

濃度 (ppm)	0	112.5	225	450	900	1800	3600	7200	11400
参考例2	×	×	×	×	×	×	×	×	×
参考例3	×	×	×	×	×	×	×	×	×
参考例4	×	×	×	×	×	×	×	×	×

【0077】

表1の実施例1～6より明らかのように、本発明のシリコーン変性された抗菌剤は、大腸菌に対する抗菌効果が高いことが判った。また、表2の参考例2～4の結果より、試験区に混在するメタノール、エタノール、2-プロパノールの抗菌効果に対する影響は、無いことも判った。

【0078】

4. 毒性試験

合成例4で得た化合物のラットにおける急性経口投与毒性試験を株式会社化合物安全性研究所にて実施した。

合成例4で得た化合物の5000mg/kgを0.5重量%カルメロースナトリウム水溶液に懸濁して、一群につき雄雌各5匹のCrj:CD(SD)IGSラットに単回投与してその毒性を検討した。その結果、5000mg/kg投与後の14日間に、雄雌とも一般状態、体重推移、部検所見に何ら異常は認められず、死亡例も認められなかった。このことから、合成例4で得た化合物の概略の致死量は、5000mg/kgを超える量と推定された。

【0079】

5. 溶解性試験

合成例1～6で得た化合物の各種溶剤に対する溶解性試験を実施した。

合成例1～6で得た化合物を2重量%になるように各種有機溶剤に添加し、超音波洗浄器に10分間かけ、その溶解性を目視にて確認した。結果を表3に示す。なお、均一に溶解したものを○、一部溶解が認められたものを△、溶解しなかったものを×と記載した。

【0080】

【表 3】

sample	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	ϵ -ポリリジン
水	○	△	△	△	×	×	○
メタノール	○	○	○	○	○	×	○
エタノール	○	○	△	○	×	△	×
2-プロパノール	△	○	×	○	×	○	×
トルエン	×	○	×	○	○	○	×
アセトン	×	○	×	○	×	×	×
テトラヒドロフラン	×	○	△	○	○	○	×

【0081】

表 2 から明らかなように、含有するシリコーンの種類及び含有量により違いはあるものの、合成例 1 ～ 6 で得た化合物の各種有機溶剤に対する溶解性は、 ϵ -ポリリジンと比べ、向上していることが判った。

【0082】

アクリル樹脂の合成

(合成例 7)

攪拌装置、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を取り付けた 100 ml 四つ口フラスコに、アゾビスイソブチロニトリル 0.5 g、メタクリル酸メチル 20.0 g、アクリル酸ブチル 5.0 g、トルエン 38.3 g を仕込み、30 秒間窒素ガスにてバブリング後、70℃で反応を 5 時間行い、室温に冷却し重合を停止した。次いで、反応液を 800 ml のメタノール中に滴下し、重合物を析出させ、析出させた重合物を 80℃で予備乾燥後、ミルにて粉碎し、さらに 80℃、133 Pa で 6 時間減圧乾燥し、重量平均分子量 40000 のアクリル系共重合体 (1) を得た。

【0083】

実施例 7

アクリル系共重合体 (1) 2.7 g とシリコーン変性された抗菌剤 (4) 0.3

g をトルエン 6.0 g、メタノール 6.0 g に溶解し、シリコーン変性された抗菌剤の含有量が固形分に対して 10 重量% のコーティング用抗菌性樹脂組成物を調製した。次いで、スピンコーターによりガラス板 (5×5 cm) に塗装を行い (回転数 2000 rpm/min、回転時間 10 sec)、80℃ で 10 分間予備乾燥後、150℃ で 120 分間乾燥して本発明の抗菌性樹脂組成物で被覆されたガラス板を作製した。

【0084】

実施例 8

アクリル系共重合体 (1) 2.88 g とシリコーン変性された抗菌剤 (4) 0.12 g をトルエン 6.0 g、メタノール 6.0 g に溶解し、シリコーン変性された抗菌剤の含有量が固形分に対して 4 重量% のコーティング用抗菌性樹脂組成物を調製した。次いで、スピンコーターによりガラス板 (5×5 cm) に塗装を行い (回転数 2000 rpm/min、回転時間 10 sec)、80℃ で 10 分間予備乾燥後、150℃ で 120 分間乾燥して本発明の抗菌性樹脂組成物で被覆されたガラス板を作製した。

【0085】

実施例 9

アクリル系共重合体 (1) 1.765 g とシリコーン変性された抗菌剤 (1) 0.235 g をトルエン 4.0 g、メタノール 4.0 g に溶解し、シリコーン変性された抗菌剤の含有量が固形分に対して 11.8 重量% のコーティング用抗菌性樹脂組成物を調製した。次いで、スピンコーターによりガラス板 (5×5 cm) に塗装を行い (回転数 2000 rpm/min、回転時間 10 sec)、80℃ で 10 分間予備乾燥後、150℃ で 120 分間乾燥して本発明の抗菌性樹脂組成物で被覆されたガラス板を作製した。

【0086】

実施例 10

アクリル系共重合体 (1) 1.882 g とシリコーン変性された抗菌剤 (1) 0.118 g をトルエン 4.0 g、メタノール 4.0 g に溶解し、シリコーン変性された抗菌剤の含有量が固形分に対して 5.9 重量% のコーティング用抗菌性樹脂組成物を調製した。次いで、スピンコーターによりガラス板 (5×5 cm) に塗装を行い (回転数 2000 rpm/min、回転時間 10 sec)、80℃ で 10 分間予備乾燥後、150℃ で 120 分間乾燥して本発明の抗菌性樹脂組成物で被覆されたガラス板を作製した。

脂組成物を調製した。次いで、スピナーによりガラス板（5×5 cm）に塗装を行い（回転数 2000 rpm/min、回転時間 10 sec）、80℃で 10 分間予備乾燥後、150℃で 120 分間乾燥して本発明の抗菌性樹脂組成物で被覆されたガラス板を作製した。

【0087】

実施例 11

アクリル系共重合体（1） 1.952 g とシリコン変性された抗菌剤（1） 0.048 g をトルエン 4.0 g、メタノール 4.0 g に溶解し、シリコン変性された抗菌剤の含有量が固形分に対して 2.4 重量%のコーティング用抗菌性樹脂組成物を調製した。次いで、スピナーによりガラス板（5×5 cm）に塗装を行い（回転数 2000 rpm/min、回転時間 10 sec）、80℃で 10 分間予備乾燥後、150℃で 120 分間乾燥して本発明の抗菌性樹脂組成物で被覆されたガラス板を作製した。

【0088】

実施例 12

アクリル系共重合体（1） 1.826 g とシリコン変性された抗菌剤（3） 0.174 g をトルエン 4.0 g、メタノール 4.0 g に溶解し、シリコン変性された抗菌剤の含有量が固形分に対して 8.7 重量%のコーティング用抗菌性樹脂組成物を調製した。次いで、スピナーによりガラス板（5×5 cm）に塗装を行い（回転数 2000 rpm/min、回転時間 10 sec）、80℃で 10 分間予備乾燥後、150℃で 120 分間乾燥して本発明の抗菌性樹脂組成物で被覆されたガラス板を作製した。

【0089】

実施例 13

アクリル系共重合体（1） 1.913 g とシリコン変性された抗菌剤（3） 0.087 g をトルエン 4.0 g、メタノール 4.0 g に溶解し、シリコン変性された抗菌剤の含有量が固形分に対して 4.4 重量%のコーティング用抗菌性樹脂組成物を調製した。次いで、スピナーによりガラス板（5×5 cm）に塗装を行い（回転数 2000 rpm/min、回転時間 10 sec）、80℃で

10分間予備乾燥後、150℃で120分間乾燥して本発明の抗菌性樹脂組成物で被覆されたガラス板を作製した。

【0090】

実施例 14

アクリル系共重合体 (1) 1.948 g とシリコーン変性された抗菌剤 (3) 0.052 g をトルエン 4.0 g、メタノール 4.0 g に溶解し、シリコーン変性された抗菌剤の含有量が固形分に対して 2.6 重量% のコーティング用抗菌性樹脂組成物を調製した。次いで、スピンコーターによりガラス板 (5×5 cm) に塗装を行い (回転数 2000 rpm/min、回転時間 10 sec)、80℃で10分間予備乾燥後、150℃で120分間乾燥して本発明の抗菌性樹脂組成物で被覆されたガラス板を作製した。

【0091】

比較例 1

アクリル系共重合体 (1) 3.0 g をトルエン 4.0 g、メタノール 4.0 g に溶解し、コーティング用樹脂組成物を調製した。次いで、スピンコーターによりガラス板 (5×5 cm) に塗装を行い (回転数 2000 rpm/min、回転時間 10 sec)、80℃で10分間予備乾燥後、150℃で120分間乾燥して樹脂で被覆されたガラス板を作製した。

【0092】

(抗菌性試験)

“銀等無機抗菌剤研究会 銀等無機抗菌剤の抗菌評価試験法 (1995年)” に定められた合成樹脂抗菌試験法である“フィルム密着法” に準じて下記内容の抗菌性試験を行った。

まず、前記の実施例 7～14 および比較例 1 で得られたガラス板を試験片とした。

【0093】

また一方、普通ブイヨン培地を滅菌精製水で 500 倍に希釈し、pH を 7.0 ± 0.2 に調整した「1/500 培地」に、滅菌したピペットで大腸菌 (*Escherichia coli*、IFO 3972) を、培地中の生菌数が 6.0 ×

105個/mLの濃度となるように試験菌液を調整した。

【0094】

次に、試験片を各々滅菌シャーレへ入れ、その試験面に試験菌液0.5mLを接種し、さらにその上に滅菌処理を施したポリエチレン製フィルムを被せて蓋をしたのち、温度 $36 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度90%以上の条件で24時間培養を行った。培養終了後、各々の試験片、該フィルムに付着している菌を滅菌水(10mL)を用いて滅菌シャーレ中に十分に洗い出し、この洗い出した液1mL中の生菌数を標準寒天培地法により測定した。試験終了後、下記計算式により増減値差を算出し、表3に示した。

【0095】

抗菌無加工試料

A：接種直後の生菌数

B：定時間培養操作後の生菌数

抗菌加工試料

C：定時間培養操作後の生菌数

$$\text{増減値差} = \log_{10} (B/A) - \log_{10} (C/A)$$

【0096】

(接触角測定)

協和界面科学社製接触角計CA-X型を用い、コーティングした塗膜の室温での水の接触角を測定した。結果を表4に示した。

【0097】

【表 4】

	シリコーン変性された抗菌剤		抗菌性試験	接触角 (度)
	種類	含有量 (重量%)	増減値差	
実施例 7	(4)	1.0	7	96
実施例 8	(4)	4	7	94
実施例 9	(1)	11.8	7	92
実施例 10	(1)	5.9	7	90
実施例 11	(1)	2.4	7	85
実施例 12	(3)	8.7	7	98
実施例 13	(3)	4.4	7	95
実施例 14	(3)	2.6	7	95
比較例 1	—	0	0	74

【0098】

実施例 7～14 で示される本発明の抗菌性樹脂組成物は、抗菌剤を含まない比較例 1 で示される樹脂と比較すると、明らかに大腸菌に対する抗菌性が高い。また、実施例 7～14 の抗菌性樹脂組成物は、比較例 1 の樹脂と比較すると、接触角が明らかに高い。従って、実施例 7～14 の抗菌性樹脂組成物は、抗菌性とシリコーンの特性の一つである撥水性の両方を併せ持つ抗菌性樹脂組成物である。

【0099】

【発明の効果】

本発明の分子中にポリオルガノシロキサンを含むアミノ基含有抗菌性ポリマーは、シリコーンの特性と抗菌性を併せ持つ、新規な化合物である。本発明で使用されるアミノ基含有抗菌剤は天然物由来であり、人体に対する安全性が極めて高い。また、分子中にシロキサン結合を有するために有機溶剤に対する溶解性が高い。そのため、各種樹脂との混合が容易であり、本発明の抗菌剤を含有する本発明の抗菌性樹脂組成物の調製が容易である。本発明の抗菌剤及び抗菌性樹脂組成物は、化粧品、医薬品、食器用洗剤、衣料用洗剤、衣料用柔軟剤、衣料用仕上剤、接着剤、塗料、インク、玩具、紙製品、繊維製品、各種合成樹脂成形品、フィ

ルム、シート、除菌スプレー、ウェットティッシュ、ワイパー、ワックス、などの
応用が期待できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 人体に対する安全性が高く、且つ、樹脂との相溶性が大である抗菌剤及びその抗菌剤を含む樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 ポリオルガノシロキサン基を分子中に導入されたアミノ基含有抗菌性ポリマー（例えば ϵ -ポリリジン）からなる抗菌剤及びその抗菌剤を含有する樹脂組成物である。

【選択図】 なし。

特願 2 0 0 3 - 1 3 7 0 3 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 7 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 3 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

氏 名

チッソ株式会社